

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 470 596

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

N° 79 29318

(54) Composition destinée au traitement des fibres kératïniques à base de polymères amphotères et de polymères cationiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). A 61 K 7/06.

(22) Date de dépôt 28 novembre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 12-6-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Jean-François Grollier, Claire Fiquet, Chantal Fourcadier, Claude Dubief et Danielle Cauwet.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions notamment cosmétiques, destinées à être utilisées dans le traitement des fibres kératiniques et en particulier des cheveux.

5 La présente invention a plus particulièrement pour objet l'utilisation en association avec un polymère cationique, d'un polymère amphotère.

10 Les polymères cationiques ont déjà été préconisés pour être utilisés dans des compositions de traitement des cheveux, notamment pour faciliter le démêlage des cheveux et leur communiquer douceur et souplesse.

15 Ces polymères cationiques caractérisés par leur substantivité présentent cependant l'inconvénient de ne pas donner suffisamment de tenue et de brillance aux cheveux.

20 Pour remédier à cet inconvénient, la demanderesse a déjà proposé dans le passé, d'utiliser avec les polymères cationiques, des polymères anioniques. Une telle association est décrite en particulier dans le brevet français 2.383.660.

25 La demanderesse a constaté toutefois que si l'association d'un polymère anionique et d'un polymère cationique permettait de conférer aux cheveux, des propriétés cosmétiques remarquables, il pouvait cependant apparaître, après plusieurs applications successives sur des cheveux particulièrement abîmés, quelques inconvénients tels qu'un démêlage difficile, de la râcheur, du gainage et dans certains cas de l'électricité statique.

30 La demanderesse a découvert maintenant qu'en utilisant à la place des polymères anioniques, un polymère amphotère, les fibres kératiniques, même particulièrement abîmées, traitées plusieurs fois avec les compositions se démelaient parfaitement, présentaient une bonne tenue dans le temps, sans râcheur ni gainage, tout en étant souples, douces et non électriques.

35 Des résultats plus particulièrement intéressants ont pu être notés pour des traitements habituellement suivis d'un rinçage, tels que des shampooings, des traitements à l'aide de lotions ou de crèmes, utilisées pour obtenir un effet de conditionnement des cheveux, appliquées avant ou après coloration, décoloration, shampooing ou permanente.

La demanderesse a découvert que les cheveux ainsi traités étaient plus doux et soyeux après plusieurs traitements que des cheveux traités à l'aide de polymères anioniques associés à des polymères cationiques.

5 L'invention a donc pour objet principal une composition destinée à être utilisée dans le traitement des fibres kératiniques contenant au moins un polymère cationique et au moins un polymère amphotère. Un autre objet de l'invention est constituée par un procédé de traitement des fibres kératiniques
10 mettant en oeuvre un polymère cationique et un polymère amphotère.

L'invention a également pour objet un procédé de fixation de polymères amphotères sur des fibres kératiniques grâce à l'aide d'un polymère cationique.

15 D'autres objets résulteront de la description et des exemples qui suivent.

Les compositions selon la présente invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles comprennent dans un milieu approprié,

20 a) au moins un polymère amphotère comportant des motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carboxybétaïne;

25 A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène alpha, bêta-dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire, et

30 35 b) au moins un polymère cationique du type polyamine ou polyammonium quaternaire comportant des groupements amine ou ammonium dans la chaîne polymère ou reliés à celle-ci.

Les polymères amphotères répondant à la définition indiquée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

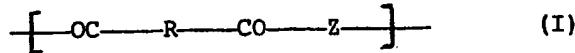
(I) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome d'azote basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3.836.537.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant
 15 a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués à l'azote par un radical alkyle,
 b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
 c) au moins un comonomère basique tel que des esters
 20 à substituants amines primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique: et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus 25 particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-tertiobutyl acrylamide, le N-tertio-octyl acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants. Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone de l'acide maléique ou de l'acide fumrique.

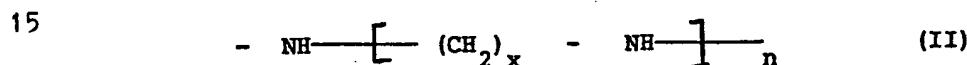
Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'amino-éthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

(3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamides de formule générale :



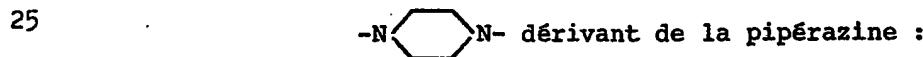
5 dans laquelle R représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalcoylène-polyamine bis-primaire, mono- ou bis-secondaire et de préférence représenté :

10 1) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où $x = 2$ et $n = 2$ ou 3 ou bien $x = 3$ et $n = 2$
ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la tri-
éthylène tétramine ou de la dipropylène triamine;

20 2) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (II)
ci-dessus, dans lequel $x = 2$ et $n = 1$ et qui dérive de l'éthylenediamine, ou le radical



30 3) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical $- \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} -$ dérivant de l'hexaméthylénediamine,
ces polyamino-amines étant réticulés par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrides, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par

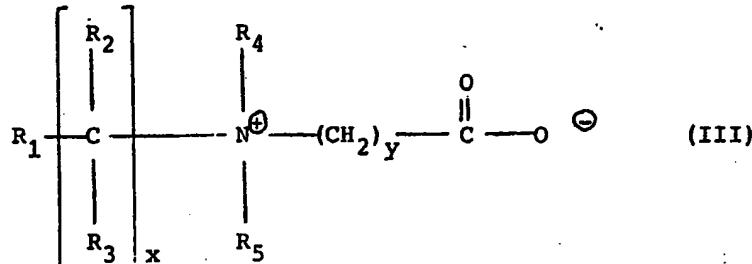
groupement amine du polyaminoamide et alcoyés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tel que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4- et -2,4,4-adipique, téraphthalique, les acides à double liaison éthylénique comme par exemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

15



20

25

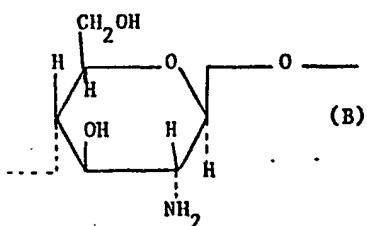
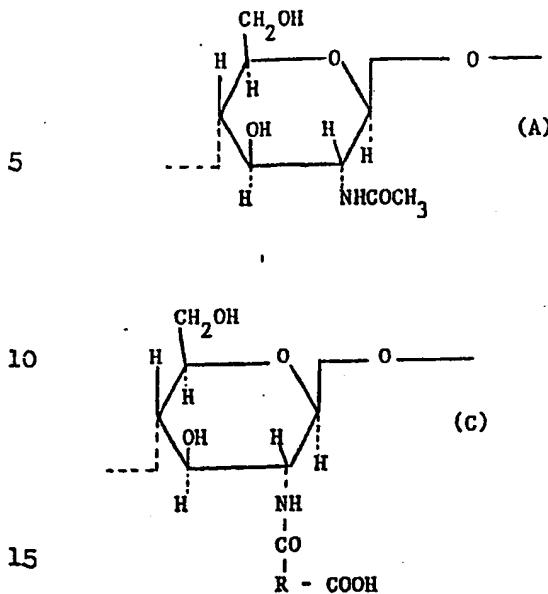
30

35

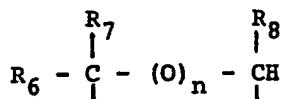
dans laquelle R_1 désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, x et y représentent un nombre entier de 1 à 3, R_2 et R_3 représentant hydrogène, méthyl, éthyl ou propyl, R_4 et R_5 représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_4 et R_5 ne dépasse pas 10.

Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que la vinylpyrrolidone, l'acrylate ou le méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

5) Les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules suivantes :



20 dans lesquelles le motif A est présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, B est présent dans des proportions comprises entre 5 et 50% et C est présent dans des proportions comprises entre 30 et 90%. Dans la formule C, R représente un
25 radical de formule :

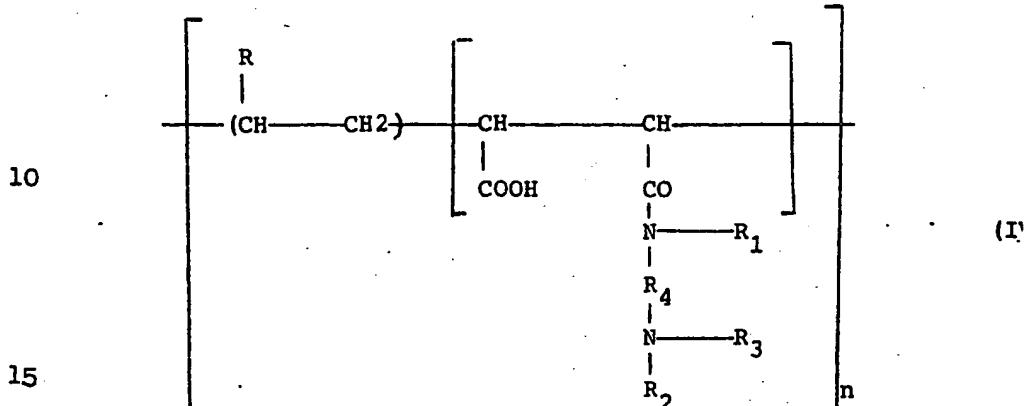


30 dans laquelle si $n = 0$, R_6 , R_7 et R_8 identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_6 , R_7 et R_8 étant dans ce cas un atome d'hydrogène; ou n est égal à 1, auquel

35

cas R₆, R₇ et R₈ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

6) Les polymères répondant à la formule générale IV et
5 décrits dans le brevet français 1.400.366.



20

dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_1 désigne de l'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_2 désigne de l'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_3 désigne un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule: $-\text{R}_4-\text{N}(\text{R}_2)_2$, R_4 représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

25 7) Des polymères amphotères du type -A-Z-A-Z- choisis
parmi a) les polymères obtenus par action de l'acide chlor-
acétique ou le chloracétate de sodium sur les composés com-
portant au moins un motif de formule

30 -A-Z-A-Z-A- (V)
ou A désigne un radical



35 dans laquelle Z désigne le symbole B ou B', B ou B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou

substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupement éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane.

b) Les polymères de formule -A-Z-A-Z- (V) où A désigne un radical



où Z désigne B ou B' et au moins une fois B'; B ayant la signification indiquée ci-dessus et B' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions hydroxyle et/ou carboxyle ainsi que les sels d'ammonium quaternaires résultant de la réaction de l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude sur les polymères (V).

Les polymères cationiques plus particulièrement préférés selon l'invention sont notamment

1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate d'amino alcool (-quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénominations Gafquat par la Gaf Corp. comme par exemple le "copolymère 845", le Gafquat 734 ou 755" décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143,

2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400 et JR 30 M et LR tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide

Corp., des dérivés de cellulose cationiques tels que les CELQUAT L 200 et CELQUAT H60 vendus par la Société National Starch.

- 3) Les dérivés de gommes de Guar quaternisés tel que le
5 Jaguar C. 13 S vendu par la Société Celanese.
4) Les polymères cationiques choisis dans le groupe formé
par :
10 a) les polymères de formule : -A - Z - A - Z - (VI)
dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions
amine et de préférence



- 15 et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en
20 outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupement éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium
25 quaternaire, amide, imide, alcool ester et/ou uréthane, ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

- (b) les polymères de formule - A- Z₁ - A -Z₁- (VII)
dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions
30 amine et de préférence



- 35 et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et il signifie au moins une fois le symbole B'₁; B₁ désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale,

B'1 est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle ayant éventuellement de 1 à 4 atomes et de préférence 4 atomes de carbone, interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle.

10 c) Les produits d'alcoylation avec les halogénures d'alcoyle et benzyle, tosylate ou mesylate d'alcoyle inférieur et les produits d'oxydation des polymères de formule (VI) et (VII) ci-dessus indiqués sous a) et b).

15 Les polymères de formule (VII) et leur procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet français 2.280.361.

20 5) Les polyamino amides réticulés éventuellement alcoyés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyamino-polyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatisques mono et dicarboxyliques à double liaison éthylénique, (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis primaires et mono- ou bisecondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une amine bis primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une amine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis insaturés, la réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans la demande de brevet français n° 2.252.840.

Ce polymère réticulé est parfaitement soluble dans l'eau à 10% sans formation de gel, la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 centipoises.

5 L'alcroylation éventuelle est effectuée avec du glycidol, de l'oxyde d'éthylène, de l'oxyde de propylène ou l'acrylamide

Les polyamino-amides réticulés et éventuellement alcroylés ne comportent pas de groupement réactif et n'ont pas de propriétés alcroylantes et sont chimiquement stables.

10 Les polyaminoamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

6) Les polyamino-amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyamino-amide (A ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés choisis dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines

(2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles diamines, (4) les bis halogénures d'alcroyles;

20 (II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis halohydrines, (2) les bis azétidinium, (3) les bis haloacyles diamines, (4) les bis halogénures d'alcroyles, (5) les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

30 (III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcroylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, mésylates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino amide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande française 2.368.508 incorporé dans la description par référence.

7) Les dérivés de polyamino-amides solubles dans l'eau résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels tels que les copolymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

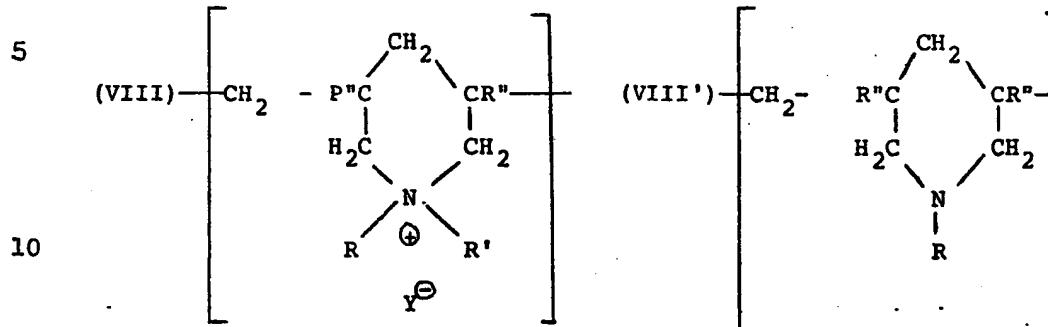
Les composés permettant d'obtenir des résultats intéressants sont les copolymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F₄ ou F₈ par la Société SANDOZ.

8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615 et 2.961.347 incorporés par référence.

Les polymères particulièrement intéressants sont ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Herculès Incorporated ayant une viscosité à 25°C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Hercules dans le cas du copolymères d'acide adipique : époxypropyl diéthylène-triamine.

9) Les cyclopolymères solubles dans l'eau ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des

unités répondant à la formule (VIII) ou (VIII')

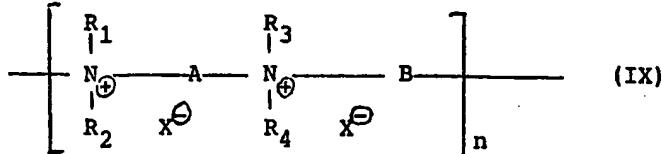


15 dans laquelle R" désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule VIII ou VIII' et, de préférence, des dérivés d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y⁻ est un anion, tel que bromure, chlorure, acéate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

25 Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, ceux qui sont plus particulièrement préférés, sont l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000 et le copolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination
30 de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

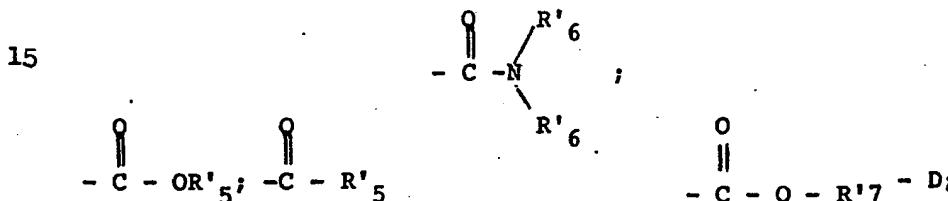
Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition n° 2.190.406.

35 10) Les polyammoniums quaternaires de formule

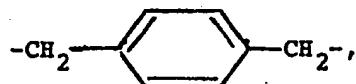


où R₁, et R₂, R₃ et R₄ égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxy-aliphatiques inférieurs, ou bien R₁ et R₂ et R₃ et R₄ ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R₁, R₂, R₃ et R₄ représentent un groupement

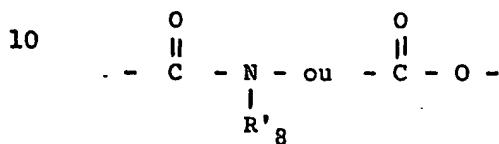
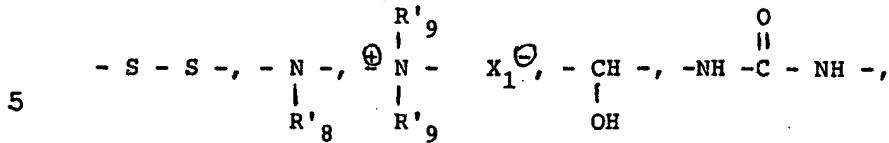
5 R'₃ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur
 10 - CH₂ - CH R'₄ désignant - CN
 R'₄



R'₅ désignant alcoyle inférieur, R'₆ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'₇ désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire. A et B peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tel(s) que le groupement



un ou plusieurs(s) groupement(s) $-\text{CH}_2 - \text{Y} - \text{CH}_2$ avec Y désignant O, S, SO, SO₂,

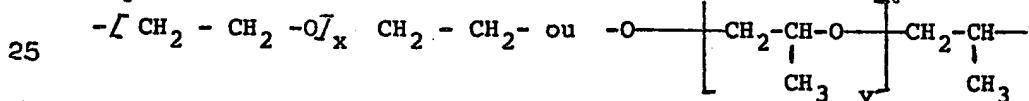


15

avec X₁[⊖] désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, R'₈ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'₉ désignant alcoyle inférieur ou bien A et R₁ et R₃ forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazine; en outre si A désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B peut également désigner un groupement :

20

--- (CH₂)_n CO - D - OC - (CH₂)_n dans lequel D désigne
a) un reste de glycol de formule -O-Z-O- où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

30

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :



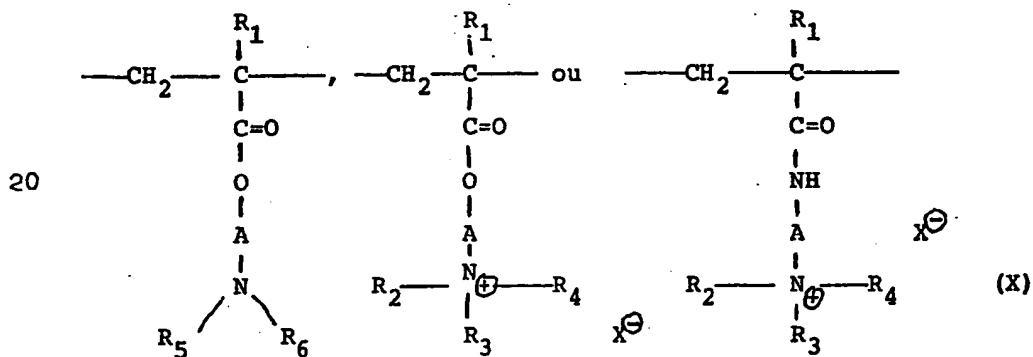
c) un reste de diamine bis-primaire de formule : -NH-Y-NH- où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent -CH₂-CH₂-S-S-CH₂-CH₂-,

d) un groupement uréylène de formule -NH-CO-NH- ;
 -n est tel que la masse moléculaire soit comprise entre 1.000 et 100.000. X⁻ désigne un anion.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier,
 5 dans les brevets français 2.320.330; 2.270.846, les demandes françaises 76 20261 et 2.336.434 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378 incorporés par référence.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les
 10 brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966, 904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945, 4.027.020 incorporés dans la présente description par référence.

11)- Homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



25 dans lequel R₁ est H ou CH₃.

A est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone.

30 R₂, R₃, R₄ identiques ou différents est un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone, benzyle.

R₅, R₆ : H ou alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone.

X désigne méthosulfate, halogène tel que chlore, brome.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille de : l'acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitué à l'azote par des alcoyols inférieurs, esters d'alcoyols des acides acrylique et méthacrylique, la vinylpyrrolidone, esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer :

- les copolymères d'acrylamide et de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 par la Société Herculès,
- 5 - les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oléyl, bêta méthacryloyloxydiéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- 10 - le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiétyl et bêta méthacryloyloxydiéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le polymère de bêta méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- 15 - le copolymère de bêta méthacryloyloxyéthylméthylammonium méthosulfate et bêta méthacryloyloxystéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- 20 - le Copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25°C dans une solution aqueuse à 18%,
- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 25 15.000 à 500.000 résultant de la copolymérisation :
- a) d'au moins un monomère cosmétique,
 - b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
 - c) de polyéthylène glycol, et
 - d) d'un réticulant poly insaturé,
- 30 décrits dans le brevet français 2.189.434 incorporé par référence.
- Le réticulant est pris dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallylsucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.
- 35 Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou mé-

thacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dont le radical alkyle a de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

Le polyéthylène glycol a un poids moléculaire compris entre 200 et plusieurs millions et de préférence entre 300 et 10 30.000.

Ces copolymères greffés et réticulés sont de préférence constitués :

a) de 3 à 95% en poids d'au moins un monomère cosmétique choisi dans le groupe constitué par : l'acétate de vinyle, le 15 propionate de vinyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de lauryle, l'éthylvinyléther, le cétylvinyléther, le stéarylvinyléther, l'héxène-1, l'octadécène-1, la N-vinyl-pyrrolidone et le mono maléate de N,N-diéthylamino-éthyle, l'anhydre maléique et le 20 maléate de diéthyle;

b) de 3 à 95% en poids de méthacrylate de diméthylamino-éthyle,

c) de 2 à 50% en poids et de préférence de 5 à 30% de polyéthylène glycol,

d) de 0,01 à 8% en poids d'un réticulant tel que défini ci-dessus, le pourcentage du réticulant étant exprimé par rapport au poids total de a)+b)+c).

D'autres polymères cationiques utilisables sont les poly-alkylènes imines et en particulier les polyéthylèneimines, les 30 polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyureylènes quaternaires, les dérivés du chitosane.

Les compositions préférées dans le but de la présente invention sont des compositions contenant comme polymère amphotère, un polyaminoamide réticulé et alcoyé tel que défini dans le groupe (3) des polymères amphotères décrits ci-dessus et comme polymère cationique des polyaminoamides réticulés et éventuellement alcoyés ou les dérivés de polyaminoamides tels

que définis dans les groupes (5) (6) et (7) des polymères cationiques décrits ci-dessus.

Une autre composition donnant des résultats particulièrement avantageux comprend les polymères comportant des motifs dérivant d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substitués à l'azote par un radical alkyle et d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs tel que défini dans le groupe (2) des polymères amphotères et les polyammoniums quaternaires du groupe (10) des polymères cationiques.

Parmi ces compositions celles donnant des résultats particulièrement notables sont celles comprenant le polymère amphotère dénommé PAM-2 avec le polymère cationique PAA-1 ou la Cartarétine F4, ou bien le polymère amphotère vendu sous la dénomination AMPHOMER avec les polymères cationiques dénommés PAQ-1 ou PAQ-3

Les polymères utilisés selon l'invention peuvent être présents dans les compositions dans des proportions variant entre 0,01 et 10% en poids et de préférence dans des proportions comprises entre 0,5 et 5% en poids. Le pH de ces compositions est compris généralement entre 3 et 10 et de préférence entre 4 à 8,5.

Ces compositions peuvent se présenter sous des formes diverses tels que liquide, crème, émulsion, gel, etc... Elles peuvent contenir en plus de l'eau, tout solvant cosmétiquement acceptable choisi en particulier parmi les monoalcools tels que les alcanols ayant entre 1 et 8 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzyllique, l'alcool phénylethylique; les polyalcools tels que les alcoylène glycols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, les éthers de glycol tels que les mono-, di- et triéthylèneglycol monoalcoyléthers, comme par exemple l'éthylène glycol monométhyléther, l'éthylèneglycol monoéthyléther, le diéthylèneglycol monoéthyléther, utilisés seuls ou en mélange. Ces solvants sont présents dans les proportions inférieures ou égales à 70% en poids, par rapport au poids de la composition totale.

Ces compositions peuvent également contenir des électrolytes et parmi ceux-ci, ceux plus particulièrement préférés sont les sels de métaux alcalins tels que les sels de sodium,

potassium ou lithium. Ces sels sont choisis de préférence parmi les halogénures tels que chlorure, bromure, les sulfates ou les sels d'acides organiques tels que notamment les acétates ou lactates.

5 Ces compositions peuvent se présenter sous forme de poudre, à diluer avant emploi.

Les compositions dont les applications habituelles sont suivies d'un rinçage sont préférées et donnent les résultats les plus surprenants.

10 Elles peuvent particulièrement se présenter sous forme de shampooing, de lotion à rincer, de crème ou de produit de traitement pouvant être appliqué avant ou après coloration ou décoloration, avant ou après un shampooing, avant ou après une permanente et peuvent également adopter la forme de produits
15 de coloration, de lotions de mise en plis, de lotions pour le brushing.

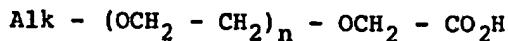
Une réalisation préférée est constituée par l'utilisation sous forme de shampooing. Dans ce cas, les compositions selon l'invention contiennent en plus des polymères précités au
20 moins un agent tensio-actif anionique, non ionique, cationique ou amphotère ou leurs mélanges.

Parmi les tensio-actifs anioniques on peut citer en particulier les composés suivants ainsi que leur mélange: les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les
25 sels d'aminoalcool des composés suivants :

- les alcoylsulfates, alcoyléther sulfates, alcoylamides-sulfates et éther-sulfates, alcoylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates;
- Les alcoylsulfonates, alcoylamide sulfonates, alcoyl-arylsulfonates, alpha-oléfine sulfonates;
- Les alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamide sulfosuccinates;
- Les alcoylsulfosuccinamates;
- Les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates;
- Les alcoylphosphates, alcoylétherphosphates;
- Les alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoyl-amidopolypeptidates, alcoylisothionates, alcoyltaurates.

Le radical alcoyle de tous ces composés étant une chaîne linéaire de 12 à 18 atomes de carbone;

- 5 - Les acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogéné, des acides carboxyliques d'éthers poly-glycoliques répondant à la formule :



- où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15.

Parmi les tensio-actifs anioniques, ceux plus particulièrement préférés sont :

- 15 les laurylsulfates de sodium, d'ammonium ou de triéthanolamine, le lauryléthersulfate de sodium oxyéthyléné à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le sel de triéthanolamine de l'acide lauroyl kératinique, les sels de triéthanolamine du produit de condensation d'acides de coprah et d'hydrolysats de protéines animales, les produits de formule :



- dans laquelle R est un radical alcoyle généralement de C₁₂ à C₁₄ et x varie de 6 à 10.

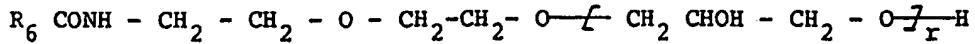
- 25 Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent éventuellement être utilisés en mélange avec les tensio-actifs anioniques susmentionnés, on peut citer les produits de condensation d'un monoalcool, d'un alpha-diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que par exemple les composés répondant à la formule

- 30 $\text{R}_4 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_p - \text{H}$
dans laquelle R₄ désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p représente une valeur statistique moyenne comprise entre 1 et 10 inclus, tels que décrit dans le brevet français 2.091.516; des composés répondant à la formule :

- 35 $\text{R}_5\text{O} - / \text{C}_2\text{H}_3\text{O} - (\text{CH}_2\text{OH}) - \text{J}_q - \text{H}$
dans laquelle R₅ désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique moyenne comprise

entre 1 et 10 inclus tels que décrits dans le brevet français 1.477.048;

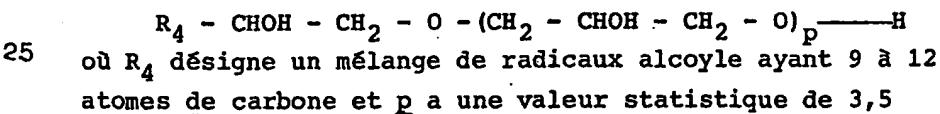
des composés répondant à la formule :



5 dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyle, ayant 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1
10 à 5 et désigne le degré de condensation moyen, tels que décrits dans la demande de brevet français 2.328.763.

D'autres composés entrant dans cette classe sont des alcools, alcoylphénols, acides gras à chaînes grasses linéaires comportant 8 à 18 atomes de carbone polyéthoxylés ou polyglycérolés. On peut également citer des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxydes d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanalamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras du sorbitol, des esters d'acides gras du saccharose.

Parmi ces tensio-actifs non ioniques ceux plus particulièrement préférés répondent à la formule



30 $R_5 - \text{O} - \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} - (\text{CH}_2\text{OH}) - \text{H}$
où R_5 désigne $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ et q a une valeur statistique de 4 à 5 :
 $R_6 - \text{CONH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - [\text{CH}_2\text{CHOH} - \text{CH}_2\text{O}]_r - \text{H}$
où R_6 désigne un mélange de radicaux dérivés des acides laurique, myristique, oléique et de coprah et r a une valeur statistique de 3 à 4.

35 Les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés préférés sont l'alcool oléique oxyéthyléné à 10 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool laurique oxyéthyléné à 12 moles d'oxyde d'éthylène, le nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol et le

monolaurate de sorbitan polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.

Parmi les tensio-actifs cationiques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier des sels d'amines grasses tels que des acétates d'alcoylamines, des sels d'ammonium quaternaires tels que des chlorure, bromure d'alcoyldiméthylbenzylammonium, d'alcoyltriméthylammonium, d'alcoyldiméthylhydroxyéthylammonium, de diméthyl-distéarylammnonium, des méthosulfates d'alcoylamino éthyl-triméthylammonium, des sels d'alcoylpyridinium, des dérivés d'imidazoline. Les radicaux alcoyle dans ces composés ont de préférence entre 1 et 22 atomes de carbone. On peut également citer des composés à caractère cationique tels que des oxydes d'amines comme les oxydes d'alcoyldiméthylamine ou oxydes d'alcoylaminoéthyl diméthylamine.

Parmi les tensio-actifs amphotères qui peuvent être utilisés, on peut citer plus particulièrement des alcoylamino, mono- et dipropionates, des bétaines telles que des N-alcoylbétaines, les N-alcoylsulfobétaines, N-alcoylaminobétaines, des cycloimidiniums comme les alcoylimidazolines, les dérivés de l'asparagine. Le groupement alcoyle dans ces tensio-actifs désigne de préférence un groupement ayant entre 1 et 22 atomes de carbone.

Dans ces shampoings la concentration en tensio-actif est généralement comprise entre 3 et 50% en poids et de préférence entre 3 et 20%, le pH est généralement compris entre 3 et 10.

Une autre réalisation préférée est constituée par l'utilisation de lotions à rincer à appliquer principalement avant ou après shampooing. Ces lotions peuvent être des solutions aqueuses ou hydroalcooliques, des émulsions, des lotions épaissies ou des gels.

Lorsque les compositions se présentent sous forme d'émulsions, elles peuvent être non ioniques ou anioniques. Les émulsions non ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huile et/ou d'alcool gras, et d'alcool polyéthoxylé tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés. On peut ajouter à ces compositions, des tensio-actifs cationiques tels que ceux ci-dessus définis.

Les émulsions anioniques sont constituées essentiellement à partir de savon.

Lorsque les compositions se présentent sous forme de lotions épaissies ou de gels, elles contiennent des épaisseurs 5 sissants en présence ou non de solvants. Les épaisseurs utilisables peuvent être l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou des dérivés cellulaires tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose. On peut également obtenir un épaisseissement des lotions par 10 mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylèneglycol ou par un mélange d'ester phosphorique et d'amide. La concentration en épaisseur peut varier de 0,5 à 30% en poids et de préférence de 0,5 à 15% en poids. Le 15 pH des lotions à rincer varie essentiellement entre 3 et 9.

Lorsque les compositions selon l'invention se présentent sous forme de lotions coiffantes, de lotions de mises en forme, ou de lotions dites de mises en plis, ces lotions comprennent généralement en solution aqueuse, alcoolique ou 20 hydroalcoolique les composants de l'association susmentionnée ainsi qu'éventuellement des polymères non ioniques.

Les compositions susnommées peuvent également être pressurisées en aérosol; on peut utiliser à titre de gaz propulseur, le gaz carbonique, l'azote, le protoxyde d'azote, les 25 hydrocarbures volatils tels que le butane, l'isobutane, le propane ou de préférence des hydrocarbures chlorés ou fluorés.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, tels que des parfums, des colorants pouvant avoir pour fonction de 30 colorer la composition elle-même ou les fibres traitées, des agents conservateurs, des électrolytes, des agents séquents, des agents épaisseurs, des agents adoucissants, des synergistes, des stabilisateurs de mousse, des filtres solaires, des agents peptisants, suivant l'application envisagée.

Le procédé de traitement des fibres kératiniques selon l'invention peut consister à appliquer la composition contenant le polymère amphotère, et le polymère cationique sus-

définis, directement sur les cheveux, en procédant notamment à un shampooing ou à un conditionnement des cheveux en utilisant les compositions précitées.

5 L'association selon l'invention peut également être formée *in situ* sur les cheveux en appliquant dans un premier temps une composition par exemple sous forme de pré lotion, contenant le polymère cationique et dans un second temps une composition tel que par exemple un shampooing contenant le polymère amphotère.

10 Selon une autre variante de l'invention on peut appliquer dans un premier temps un shampooing contenant le polymère cationique et dans un second temps une composition telle qu'une lotion contenant le polymère amphotère.

15 On peut également procéder en utilisant de façon successive à un premier shampooing contenant le polymère cationique dans un premier temps et dans un deuxième temps un second shampooing contenant le polymère amphotère, les pH des compositions appliquées dans ces deux temps pouvant être différents et ajustés de façon à se trouver au moment de l'application de 20 la composition contenant le polymère amphotère dans des conditions permettant un bon dépôt de l'association selon l'invention sur les cheveux.

25 La présente invention peut également se définir comme un procédé de fixation de polymères amphotères sur les fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on provoque la fixation du polymère amphotère en l'associant à un polymère cationique présent soit dans la même composition soit appliqué au préalable sur les fibres kératiniques.

30 Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant la limiter.

Dans les exemples qui suivent les quantités sont exprimées en poids de matière active.

EXAMPLE 1

On prépare la composition suivante :

35 Polymère amphotère dénommé AZAM-1	0,8 g
Polymère cationique dénommé ONAMER M	0,4 g
Maypon 4 CT	8 g
Tensio actif dénommé AES	1 g

Chlorure de sodium 3 g
Hydroxyde de sodium q.s.p. pH 8,7
Eau q.s.p..... 100 g

Cette composition est utilisée comme shampooing.

5 On imprègne les cheveux sales et mouillés et on constate la formation d'une mousse douce. Après rinçage les cheveux mouillés se démèlent bien.

La chevelure séchée se caractérise par sa nervosité et surtout par son gonflant et son maintien.

10 D'autres exemples (2 à 8) de shampooing selon l'invention sont illustrés dans le tableau 1. Comme pour l'exemple 1 on constate un bon démèlage des cheveux mouillés et les cheveux séchés sont nerveux, gonflants et ont un bon maintien.

TABLEAU I SHAMPOOINGS

Exemple N°	P O L Y M E R E	% CATIONIQUE	%	TENSIOACTIF	%	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS		pH	Acidifiant ou alcalinisateur
						%	%		
2	AZAN-2	0,7	PAQ-3	0,6	TA.2 Lipoprotéol LCO	8	Chlorure de sodium	1	8 acide chlorhydrique
3	PAM-1	0,7	Kytex H	0,5	Miranol C.2 M. TA.1	5 10			4 Acide chlorhydrique
4	Amphomer	0,3	PAQ-1	0,4	TA.2	12	Chlorure de sodium	5	Acide chlorhydrique
5	Amphomer	0,4	Gafquat 755	0,2	TA.1	12		5,6	
6	Amphomer	0,4	PAA-1	0,5	ALE 12 Miranol C2 M	5 7	Chlorure de sodium	5	6,3 Acide chlorhydrique
7	Amphomer	0,3	PAQ-2	0,5	Sandolan DTCAC Miranol C.2 M	8 4	Chlorure de sodium	4	6 Acide chlorhydrique
8	Amphomer	0,2	Cartarétine F.4	0,7	Laurylsulfate de triéthanolamine	25	Diéthanolamide de coprah	2	8 Acide lactique

EXEMPLE 9

On prépare la composition suivante :

Polymère amphotère dénommé PAM-3..... 0,4 g

Polymère cationique dénommé PAA-R..... 0,5 g

5 Agent de surface non ionique dénommé TA-1..... 0,5 g

Acide chlorhydrique q.s.p. pH 8

Eau q.s.p..... 100 g

Cette composition est utilisée pour le rinçage des cheveux.

On applique cette composition sur cheveux lavés et essorés. Après quelques minutes de pose on rince.

Les cheveux mouillés se démèlent facilement. Les cheveux séchés sont gonflants et la tenue de la coiffure est bonne.

On obtient des résultats similaires en appliquant dans les mêmes conditions que dans l'exemple 9 ci-dessus, les 15 compositions des exemples 10 à 20 du tableau II.

2470596

TABLEAU II. (LOTIONS RINCES)

Exemple N°	AMPHOTERE	P O L Y M E R IQUE	Z	CATIONIQUE	%	TENSIOACTIF	%	ADJUVANTS	%	SOLVANTS et/ou ADJUVANTS	%	pH	Acidifiant ou alcalinisateur
10	Amphomer	0,7		Onamer M	0,5			Alcool cetyl-stearique Polawax GP200 Cellosize QP 4400 H	2 3	5,7	Acide lactique		
11	Amphomer	0,75		PAA-I	0,6			Ammonyx 27	1,5				
12	PAM-2	0,6		PAQ-3	0,8			Lexein X.250	0,5	8,8	Acide chlorhydrique		
13	PAM-2	2						Alcool cetyl-stearique Polawax GP200 Cellosize QP 4400 H	2 3	5	Acide chlorhydrique		
14.	PAM-2							Lexein X.250	0,7				
15	AZAM-1							Ammonyx 27	2				
												7	Acide lactique
												4	Acide chlorhydrique
												3,5	Acide chlorhydrique

TABLEAU II (Suite 1) (lotions rinçées)

Exemple N°	AMPHOTERE	P O L	Y M E R E	CATIONIQUE	%	TENSIOACTIF	%	SOLVANTS et/ou		pH	Acidifiant ou alcalinisateur
								ADJUVANTS	%		
16	AZAM-1	0,1		PAQ-2	0,05			Lexein X.250	0,1	3,5	Acide chlorhydrique
17	AM	0,8		PAQ-3	0,46			Lexein X.250	1,6	5	Acide chlorhydrique
18	AM	1,5		PAA-I	0,62			Lexein S.620	1,1	8,6	Acide chlorhydrique
19	CHIT	3	-	PAQ-3	5	ACS 15 OE	3	Alcool cétilyque Ammonyx	6 27	7,3	Acide chlorhydrique
20	CHIT					JR 400	0,15			3,2	Acide chlorhydrique

EXEMPLES DE FORMULES EN "DEUX TEMPS"EXEMPLE 21

On applique dans un premier temps une lotion aqueuse ayant la composition suivante :

5	Cartarétine F4	0,6 g
	Cellosize QP 4400H	0,5 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH 7	(par HCl)

Après un temps de pose de quelques minutes on applique dans un second temps une lotion aqueuse ayant la composition suivante :

10	AMPHOMER	1,2 g
	Cellosize QP 4 400 H	0,4 g
	Eau q.s.p.	100 g
15	pH = 8,1	(par HCl)

EXEMPLE 22

On applique dans un premier temps un shampooing ayant la composition suivante :

20	MERQUAT 100	0,5 g
	Tensio-actif dénommé TA-1	9 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH = 8,6	(par HCl)

On applique dans un second temps une lotion aqueuse ayant la composition suivante :

25	Polymère dénommé PAM-2	0,3 g
	CELLOSIZE QP 4 400 H	0,4 g
	Eau q.s.p.	100 g
	pH = 7	(par HCl)

Dans les exemples qui précèdent les noms commerciaux et les abréviations utilisés désignent les produits suivants :

PAM-1 : Polymère résultant de la réaction du polymère PAA-1 avec la propane sultone dans des proportions de 50%

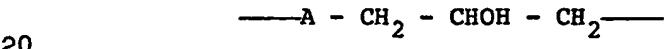
5 PAA-1 : Polyamino-amide résultant de la polycondensation d'acide adipique et de diéthylénetriamine en quantités équimoléculaires et réticulé avec l'épichlorhydrine à raison de 11 moles de réticulant pour 100 groupements amines du polyamino-amide.

10 PAM-2 : Polymère résultant de l'alcoylation du polymère PAA-1 avec le chloracétate de soude.

AZAM-1 : Polymère obtenu par polycondensation de l'épichlorhydrine et de la pipérazine en présence de soude et bétainisé.

15 AZAM-2 : Polycondensat mixte d'épichlorhydrine et d'un mélange (pipérazine + glycolate de sodium) dans les proportions molaires 60/40.

Motif du polyamphotère :



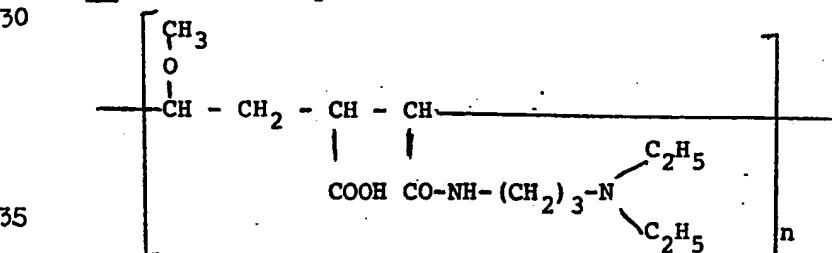
A désignant soit $-\text{N} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---N}-$

soit $-\text{N}-$



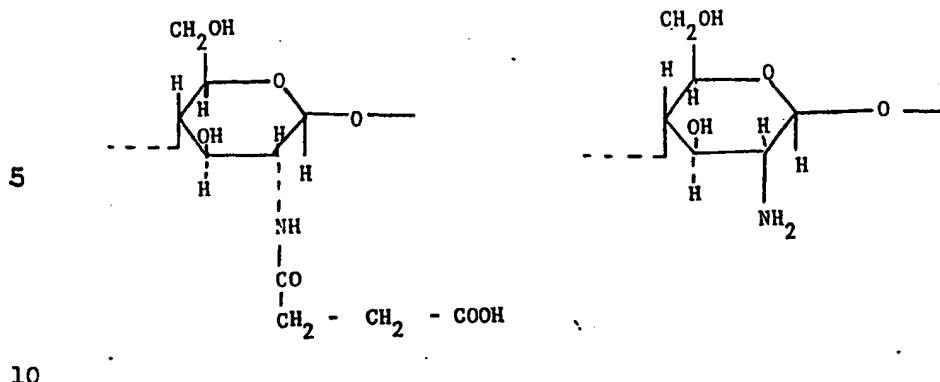
25 AMPHOMER : Copolymère d'octylacrylamide/acrylate/butyramino-éthylméthacrylate vendu sous la dénomination Amphomer par la Société National Starch.

AM : Polymère de formule



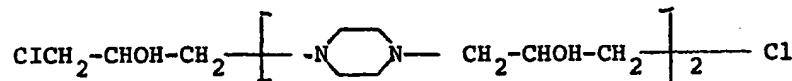
PAM-3 : Polymère résultant de l'alcoylation du polymère PAA-1 avec la propane sultone.

CHIT : Polymère comportant les motifs

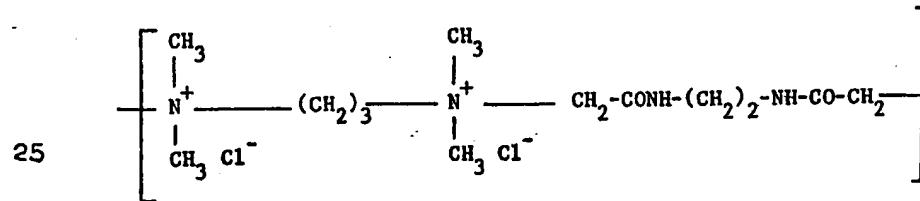


dans les proportions d'environ 50-50.

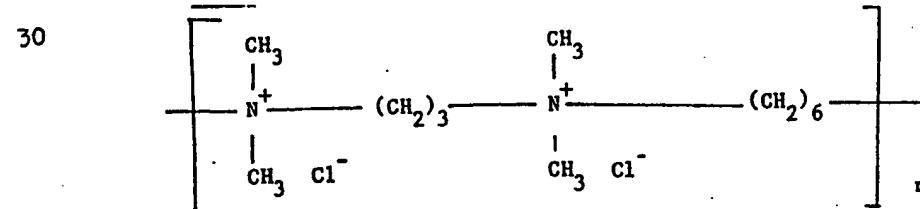
15 PAA-R : Polyamino-amide résultant de la polycondensation
d'acide adipique et de diéthylène triamine en quan-
tités équimoléculaires et réticulé avec un réticu-
lant oligomère statistique de formule :

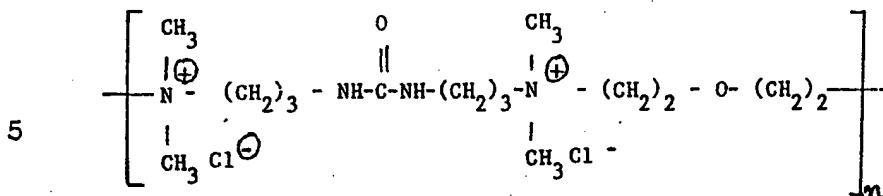


20 PAQ-1 : Polymère de formule



PAQ-2 : Polymère de formule



PAQ-3 : Polymère de formule

n étant égal à environ 6.

10 KYTEX H : Chitine partiellement désacétylée vendue par la Société Herculés.

GAFQUAT 755 : Copolymère polyvinylpyrrolidone quaternaire ayant un PM de 1.000.000 commercialisé par la Société Général Aniline.

15 CARTARETINE F.4 : Copolymère acide adipique/diméthylamino-hydroxypropyl diéthylène triamine vendu par la Société Sandoz.

ONAMER M : Poly (chlorure de diméthylbutényleammonium) α - ω (chlorure de triéthanolammonium) vendu par la Société Onyx Chemical Co.

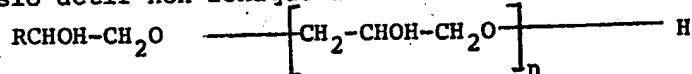
20 JR 400 : Polymère d'hydroxyéthylcellulose et d'épiclorhydrine quaternisé avec la triméthylamine vendu par la Société Union Carbide.

25 MERQUAT 100 : Homopolymère de chlorure de diméthyldialkylammonium de poids moléculaire inférieur à 100.000 vendu par la Société Merck.

MAYPON 4 CT : Sel de triéthanolamine du produit de condensation d'acide de coprah et d'hydrolysat de protéine animale vendu par la Société Stepan.

30 AES : Alcoyl (C_{12} - C_{14}) éther sulfate de sodium oxyéthyléné avec 2,2 moles d'oxyde d'éthylène.

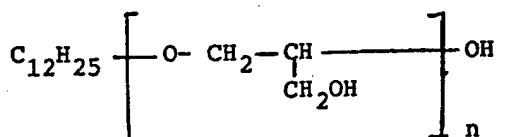
TA-1 : Tensio-actif non ionique de formule :



R = alcoyl C_9 - C_{12}

35 n = 3,5 valeur statistique moyenne.

TA.2 : Tensio-actif non ionique de formule :

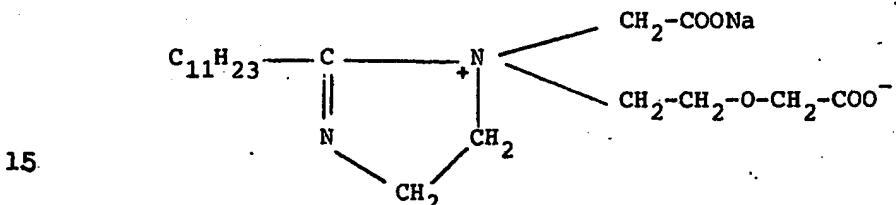


n = 4,2 valeur statistique moyenne.

ALE 12 : alcool laurique polyéthoxylé à 12 moles d'oxyde d'éthylène.

LIPOPROTEOL LCO : Sels mixtes de sodium et de triéthanolamine et lipoaminoacides obtenus par combinaison de l'acide laurique avec les acides aminés issus de l'hydrolyse totale du collagène vendu par la Société Rhône Poulenc.

MIRANOL C.2M : Dérivé cycloimidazolinique de l'huile de coco vendu par la Société Miranol



SANDOPAN DTC.AC : Acide trideceth-7 carboxylique de formule : CH₃(CH₂)₁₁ - CH₂-(OCH₂-CH₂)₆OCH₂-COOH vendu par la Société SANDOZ

POLAWAX GP 200 : Mélange d'alcools gras et de produits oxyéthylénés vendu par la Société Croda.

CELLOSIZE QP 4400 H : Hydroxyéthylcellulose de viscosité à 2% en solution aqueuse, de 4400 Cps à 25°C au Brookfield module 4.

AMMONYX 27 : Chlorure de monoalkyltriméthylammonium vendu par la Société Franconyx.
Alkyl = radical suif.

LEXEIN X.250 : Hydrolysat de protéines dérivées du Collagène vendu par la Société Wilson.

LEXEIN S 620 : Sel de potassium d'un condensat de protéine de Collagène et d'acide gras de coco, de poids moléculaire 700-800 vendu par la Société Inolex.

ACS 15 OE : Alcool cétylstéarylque oxyéthyléné à 15 moles d'oxyde d'éthylène.

REVENDICATIONS

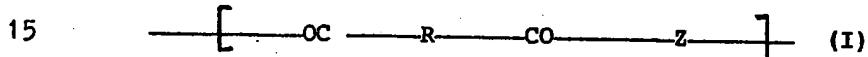
1. Composition destinée à être utilisée pour le traitement des fibres kératiniques et en particulier des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend dans un milieu approprié permettant l'application des polymères sur les fibres kératiniques,
 - a) au moins un polymère amphotère comportant des motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwittérioniques de carbonybétaine; A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motifs éthylène alpha, bêta-dicarboxyliques dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire et
 - b) au moins un polymère cationique du type polyamine ou polyammonium quaternaire comportant des groupements amine ou ammonium dans la chaîne polymère ou reliés à celle-ci.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est choisi parmi
 - 1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique choisi de préférence parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome d'azote basique choisi de préférence parmi les dialkylaminoalkylméthacrylates ou acrylates, les dialkylaminoalkylméthacrylamides et acrylamides;
 - 2) les polymères comportant des motifs dérivant

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les méthacrylamides substituées à l'azote par un radical alkyle,

5 b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs et;

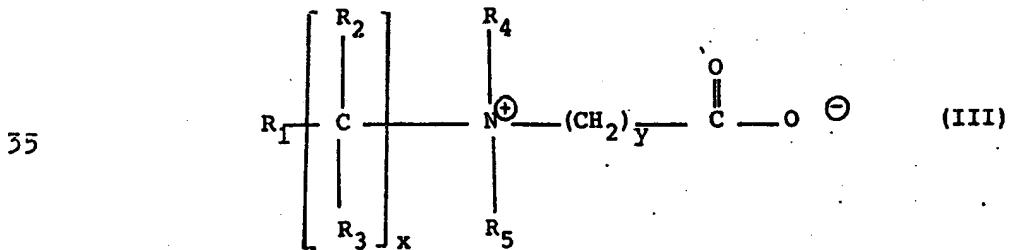
c) au moins un comonomère basique tel que des esters à substituants amines primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec 10 le sulfate de diméthyle ou diéthyle;

15 3) les polyamino amides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement dérivant de polyaminoamide de formule générale :



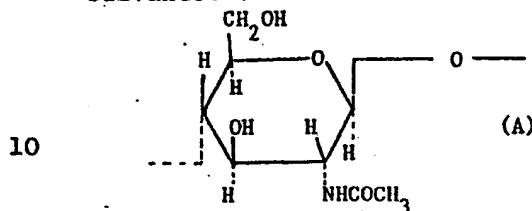
dans laquelle R représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcool inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone avec ces 20 acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalcoylènepolyamine bis primaire, mono- ou bis-secondaire, ces polyaminoamides étant réticulés par addition d'un agent réticulant 25 bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

30 4) Les polymères comportant des motifs zwittérioniques de formule :

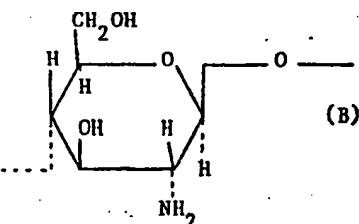


dans laquelle R₁ désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, x et y représentent un nombre entier de 1 à 3,

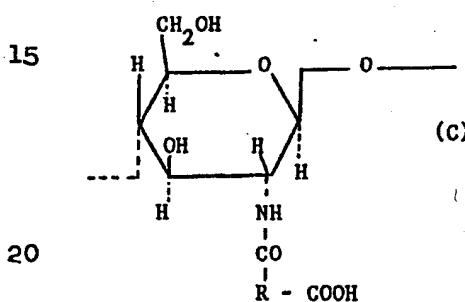
R_2 et R_3 représentant hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle,
 R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical
alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans
 R_4 et R_5 ne dépasse pas 10. 5) Les polymères dérivés du chi-
5 tosane comportant des motifs monomères répondant aux formules
suivantes :



(A)



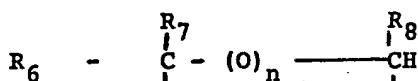
(B)



(C)

20 $R - COOH$

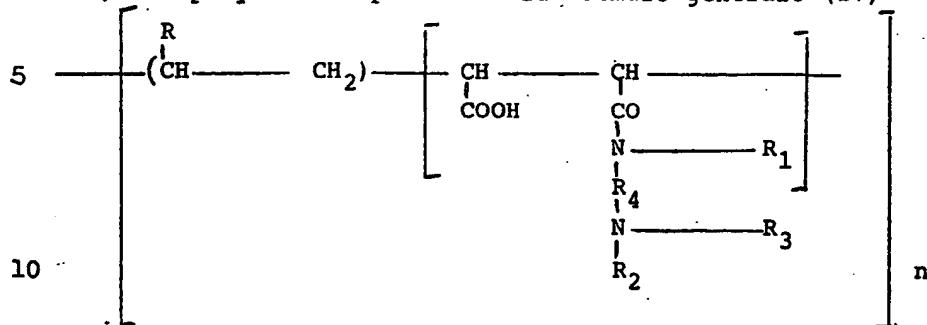
dans lesquelles le motif (A) est présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, (B) est présent dans des proportions comprises entre 5 et 50% et (C) est présent dans des proportions comprises entre 30 et 90%, dans la formule (C), R représente le radical de formule



30 dans laquelle n est égal à 0, auquel cas R_6 , R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R_6 , R_7 et R_8 étant dans ce cas un atome d'hydrogène où bien n est égal à 1, auquel cas R_6 , R_7 et R_8

représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

6) Les polymères répondant à la formule générale (IV)



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_1 désigne de l'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_2 désigne de l'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_3 désigne un radical alcoyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule $\text{R}_4-\text{N}(\text{R}_2)_2$, R_4 représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ ainsi que les homologues supérieurs
 20 CH_3
 25 de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.
 30 7) Des polymères amphotères de type $-\text{A-Z-A-Z-}$ choisi parmi
 35 a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule : $-\text{A-Z-A-Z-}$ ou A désigne



et dans laquelle Z désigne le symbole B ou B'; B ou B' identique ou différent désignant un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupement éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane

b) les polymères de formule A-Z-A-Z (V) où A désigne un radical



où Z désigne B ou B' et au moins une fois B'; B ayant la signification indiquée ci-dessus et B' est un radical bivalent alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonction hydroxyle et/ou carboxyle ainsi que les sels d'ammonium quaternaires résultant de la réaction de l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude sur les polymères (V).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le polymère cationique est choisi parmi
 1) les copolymères vinyl-pyrrolidone- acrylate ou méthacrylate d'aminoalcool quaternisés ou non,
 2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires,
 3) les dérivés de gomme de Guar quaternisés,
 4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères de formule - A - Z - A - Z - (VI) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence

- N-C6H4-N -
 et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques, les polymères de formule : -A-Z₁-A-Z₁- (VII) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et signifie au moins une fois B'₁, B₁ étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié B'₁ est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un

atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle; les produits d'alcoylation avec les halogénures d'alkyle ou benzyle, tosylate ou mesylate d'alcoyle inférieur et les produits d'oxydation des polymères de formule
5 (VI) et (VII)

5) des polyamino amides,

6) des polyamino amides réticulés choisis parmi :

a) les polyamino amides réticulés éventuellement alcoyés, solubles dans l'eau obtenus par réticulation d'un polyamino
10 amide préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés dans la proportion comprise entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyamino-amide;

15 b) les polyamino amides réticulés solubles dans l'eau obtenus par réticulation d'un polyamino amide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

I - les bishalohydrines, les bis-azétidinium, les bis-haloacyles diamines, les bis-halogénurés d'alcoyle,
20 II - les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,

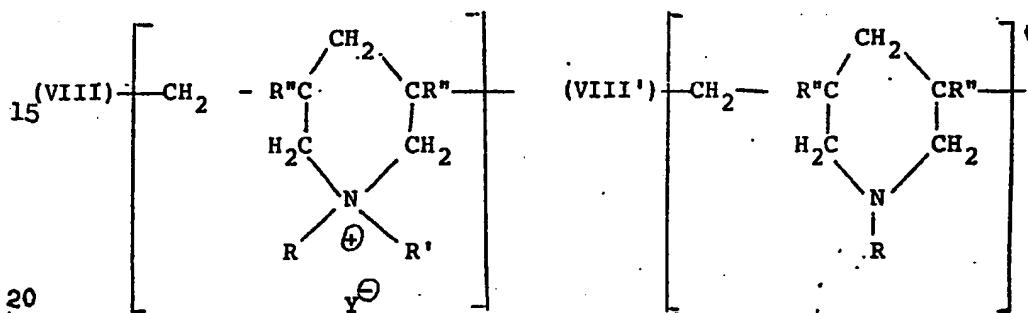
25 III - le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant, la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide,

30 c) les dérivés de polyamino amides solubles dans l'eau résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels, du type copolymères acide adipique dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine,

35 7) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicar-

5 boxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épi-chlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

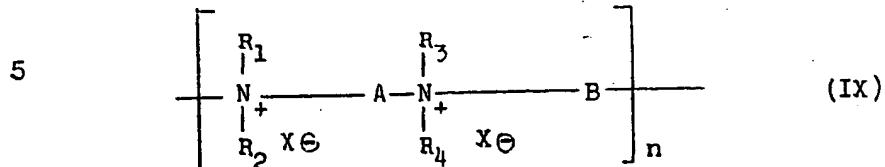
10 8) Les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule VIII ou VIII'



25

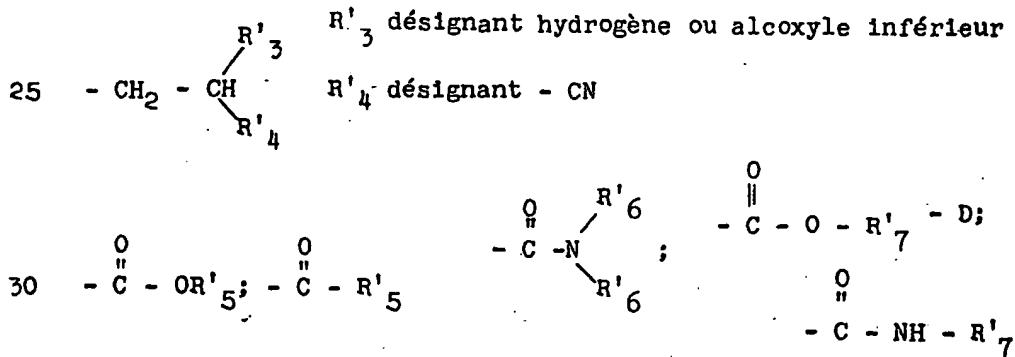
30 dans laquelle R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' désignent conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyde ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des 35 unités de formule (VIII) ou (VIII') et, de préférence, des dérivés d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y- est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

9) Les polyammonium quaternaires de formule :



10

où R_1 et R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyléphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement



35

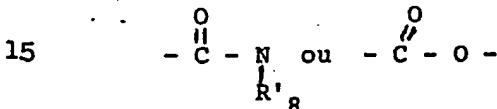
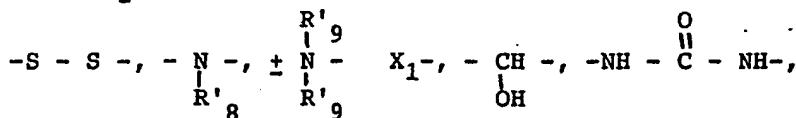
R' ₅ désignant alcoyle inférieur, R' ₆ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur R' ₇, désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire - A et B peuvent représenter

des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le

5 groupement



un ou plusieur(s) groupements $-\text{CH}_2 - \text{Y} - \text{CH}_2$ avec Y désignant
10 O, S, SO, SO₂,



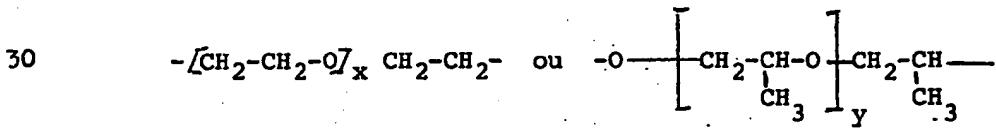
avec X₁⁻ désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique

20 R'₈ désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'₉ désignant alcoyle inférieur ou bien A et R₁ et R₃ forment avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazine; en outre, si A désigne un radical alcoylène, hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

B peut également désigner un groupement :

25 $-(\text{CH}_2)_n -\text{CO} - \text{D} - \text{OC} - (\text{CH}_2)_n$ dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule $-\text{O} - \text{Z} - \text{O} -$ où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule :



5 c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

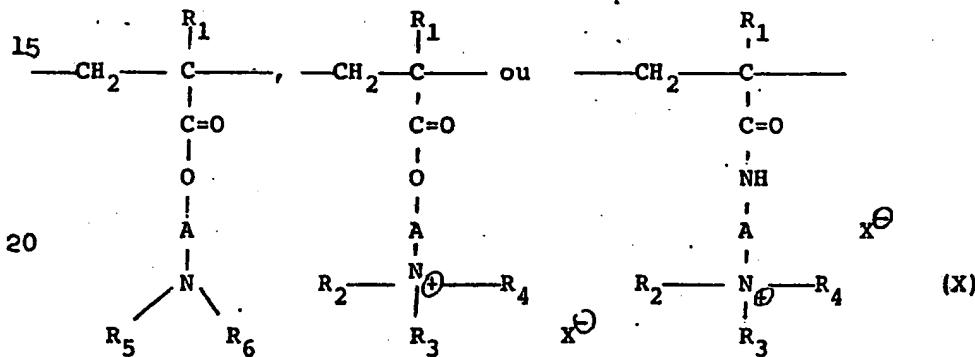


où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

10 d) un groupement uréylène de formule $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$;
-n est tel que la masse moléculaire soit comprise entre 1.000 et 100.000.

X^- désigne un anion.

10) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacryliques et comportant comme motif :



25 dans lequel R_1 est H ou CH_3 ; A est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone; R_2 , R_3 , R_4 identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle; R_5 , R_6 désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone; X^- désigne un anion méthosulfate ou halogénure.

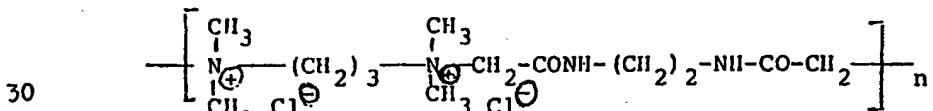
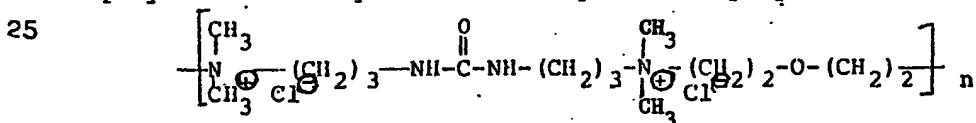
- 30
- 11) Les polyalkylènes imines
- 12) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,
- 35 13) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,
- 14) les polyuréylènes quaternaires,
- 15) les dérivés du chitosane.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les polymères sont présents chacun dans des proportions de 00,1 à 10% en poids.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un polyaminoamide tel que défini sous (3) dans la revendication 2 et que le polymère cationique est choisi parmi les dérivés de polyaminoamide des groupes (5), (6) et (7) de la revendication 3.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un polymère tel que défini dans le groupe (2) de la revendication 2 et que le polymère cationique est un polymère tel que défini dans le groupe 9 de la revendication 3.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un polymère choisi parmi les polymères résultant de l'alcoylation du chloracétate de soude d'un polycondensat d'acide adipique et de diéthylène-triamine en quantités équimoléculaires réticulée avec l'épichlorhydrine et que le polymère cationique est un polycondensat d'acide adipique et diéthylènetriamine en quantité équimoléculaire et réticulée avec l'épichlorhydrine ou un copolymère acide adipique diméthylaminohydroxypropyl diéthylène diamine.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère d'octylacrylamide acrylate butylaminoéthylméthacrylate et que le polymère cationique est choisi parmi les polymères de formule :



9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que le pH est compris entre 3 et 10.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un solvant choisi parmi les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycols.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un

agent tensio-actif anionique, cationique, non ionique ou amphotère ou leur mélange.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous 5 forme de solution aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique, d'un gel, d'une lotion épaisse, d'une émulsion, d'une crème ou d'une poudre.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient des ingrédients cosmétiquement acceptables choisis parmi des parfums, des colorants pouvant avoir pour fonction de colorer la composition elle-même ou les fibres traitées, des agents conservateurs, des agents séquestrants, des agents épaisseurs, des agents adoucissants, des synergistes, des stabilisateurs de 15 mousse, des filtres solaires, des agents peptisants suivant l'application envisagée.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la composition contient au moins un électrolyte.

20 15. Procédé de traitement des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur lesdites fibres au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14.

25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'application est suivie d'un rinçage après un temps de pose suffisant pour imprégner les cheveux.

30 17. Procédé de traitement des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique dans un premier temps une composition contenant un polymère cationique tel que défini dans les revendications 1 ou 3, et dans un second temps une composition contenant le polymère amphotère tel que défini dans les revendications 1 ou 2.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.